

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-073583

(43)Date of publication of application : 15.03.1994

(51)Int.Cl.

C25B 3/02
C25B 5/00
C25B 11/20
H01M 8/06

(21)Application number : 04-230041

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 28.08.1992

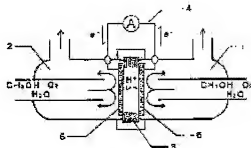
(72)Inventor : OTSUKA KIYOSHI

(54) PRODUCTION OF PARTIAL-OXIDATION PRODUCT OF METHANOL

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the partial-oxidation product of methanol from methanol and oxygen by using a fuel-cell system.

CONSTITUTION: A mixture of hydrogen, oxygen and methanol is brought into contact with the electrode on both sides of a proton conductor to produce the partial-oxidation product of methanol by a fuel-cell system. This system differs from the conventional fuel-cell system, and a hydrogen donor need not be supplied to one side and oxygen, etc., to the other side. Consequently, the oxygen, hydrogen, methanol, etc., as the raw materials need not be previously separated when the partial-oxidation product of methanol is produced.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

11.06.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]	3456714
[Date of registration]	01.08.2003
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	2002-012722
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	10.07.2002
[Date of extinction of right]	

特開平6-73583

(43)公開日 平成6年(1994)3月15日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 B	3/02	8414-4K		
	5/00	8414-4K		
	11/20	9046-4K		
H 0 1 M	8/06	R		

審査請求 未請求 請求項の数8(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-230041

(22)出願日 平成4年(1992)8月28日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成4年3月16日
社団法人日本化学会発行の「日本化学会第63春季年会講
演予稿集1」に発表

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 大塚 潔

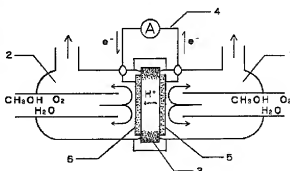
東京都江東区越中島1丁目3番16-805

(54)【発明の名称】 メタノールの部分酸化物の製造方法

(57)【要約】

【目的】 燃料電池システムを用いて、メタノールと酸素によりメタノールの部分酸化物であるホルマリン、蟻酸メチル及びジメトキシメタン等を製造する方法を提供する。

【構成】 電極を設けたプロトン伝導体の双方の電極に水素、酸素及びメタノールの混合物を接触させて燃料電池システムにより、メタノールの部分酸化物を製造する。通常の燃料電池システムとは異なり、一方に水素供与体、他方に酸素等を供給する必要のない極めて簡便な燃料電池型反応であり、本発明を実施する事で予め酸素、水素、メタノール等原料を分離する必要なくメタノールの部分酸化物を製造することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン伝導体で隔離された一方の電極室に金属および／またはこれらの金属化合物からなる電極Aを、他方の電極室に電極Aに用いた金属成分とは異なる金属および／またはこれらの金属化合物からなる電極Bをそれぞれイオン伝導体に接するように取り付け、電極AおよびBを導電体で短絡させ、双方の電極にメタノール、酸素および水の混合物を連続的もしくは間欠的に導入し、接触させることを特徴とするメタノールの部分酸化物の製造方法。

【請求項2】 電極Aおよび／または電極Bに導電性炭素質物質を存在させる請求項1記載の方法。

【請求項3】 電極を構成する金属および／または金属化合物の構成金属が周期律表において、第3、4、5、6、7、8、9、10、11および12族金属から選ばれた金属である請求項1記載の方法。

【請求項4】 導電性炭素質物質が、活性炭、グラファイト、カーボンブラックおよびカーボニスカールから選ばれた少なくとも1種以上である請求項2記載の方法。

【請求項5】 導電性炭素質物質があらかじめ酸化処理された炭素質物質である請求項2記載の方法。

【請求項6】 酸化処理が過マンガネン酸水溶液、硝酸水溶液、重クロム酸水溶液および硫酸水溶液から選ばれた少なくとも1種以上の溶液中で炭素質物質を加熱もしくは室温で接触又は放置することである請求項5記載の方法。

【請求項7】 電極Aがイリジウムおよび／またはイリジウム化合物からなる電極であり、且つ、電極Bがロジウム、ロジウム化合物、プラチナ、プラチナ化合物、パラジウム、パラジウム化合物、ルテチウム、およびルテチウム化合物の群から選ばれた少なくとも1種以上からなる電極である請求項1記載の方法。

【請求項8】 メタノールの部分酸化物がホルマリン、蟻酸メチル及び／又はジメトキシメタンである請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、二種類の異なる電極を用い、燃料電池システムを応用した新規なメタノールの部分酸化物である蟻酸メチル、ジメトキシメタン等の製造方法に関する。

【0002】 メタノールの部分酸化物である蟻酸メチル、ジメトキシメタン等はそれぞれ酢酸、ホルマリン等製造の中間体であり、工業的に極めて重要な物質である。

【0003】

【従来の技術】 従来、メタノールの部分酸化物であるホルマリン、ジメトキシメタン（メチラール）および蟻酸メチル等はメタノールと酸素を触媒存在下に接触させて

得る方法が一般的に知られている。ホルマリンの製造は、メタノールを原料とし、触媒存在下に空気存在させて500℃前後の高温反応によって一般的に製造されている。一方、メチラールは最近低濃度の水を含有したホルマリンの製造原料として注目されている。例えば、特開平1-287051号および化学工学、第52巻、411頁によれば固体酸触媒を用いて、ホルムアルデヒドとメタノールより製造している。しかしながら、この方法においては、原料としてホルムアルデヒドを使用しており、直接メタノールから製造はしておらず、上記したホルマリンを經由した間接的なメタノールからの製造方法である。

【0004】 又、蟻酸メチルの製造方法としては、例えば、特公昭57-2702号、特公昭57-26502号、特開昭54-12315号では、触媒として銅-亜鉛系を用いて反応温度300℃程度でメタノールの脱水素により製造している。又、特開昭56-16963号、特開昭57-128642号では水素と一酸化炭素をニッケル、銅等の触媒の存在下に高温高压条件下で反応させ蟻酸メチルを得ている。

【0005】 しかしながら、これらのメチラール、蟻酸メチルの製造方法は反応条件が高温であったり高圧である等過酷であり、穏和な条件下での製造方法とはいえない。

【0006】 近年、燃料電池システムを用いて、穏和な条件下で種々の有用な化合物を製造すると同時に電力を取り出す試みがなされてきている。例えば、燃料電池システムを用いたメタノールの部分酸化に関しては、Chemistry Letters; 1945-1948ページ(1987年)で本発明者らが実施したもの以外は知られていない。この方法は、触媒電極として、アノード及びカソードに白金電極を用いており、加えて、アノード側にメタノール、カソード側に酸素を導入することによって、メタノールの部分酸化物であるジメトキシメタン（メチラール）、蟻酸メチル等を製造している。しかしながら、この方法では、アノード側に導入する物質は被酸化剤（メタノール）、カソード側に供給する物質は酸素等の酸化剤と各々区別して供給する必要があり、酸化剤と被酸化剤を混在させることは出来ず、必然的に、反応を行うためには予めこれらを分離する必要性があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、メタノールの部分酸化物の製造、燃料電池システムを用いた穏和な条件下で原料であるメタノールと酸素を放在一起で分離する事なく実施することにより製造工程の煩雑さ、エネルギーの大量消費等の従来の問題点を解決するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記問題点を解決すべく鋭意検討した結果、燃料電池システムにおいて一方の電極（触媒電極A）を金属および／またはこ

の金属の金属化合物とし、他方の電極（触媒電極B）を触媒電極Aに用いた金属とは異なる金属および／又はこの金属の金属化合物とする事により、従来の燃料電池システムのように、敢えて酸素とメタノールを分離すること無く混合状態のままこのシステムに導入して、有効且つ経済的にメタノールの部分酸化物を製造する方法を見いだした。

【0009】即ち、本発明は、イオン伝導体で隔離された一方の電極室に金属および／またはこれらの金属化合物からなる電極Aを、他方の電極室に電極Aに用いた金属成分とは異なる金属および／またはこれらの金属化合物からなる電極Bをそれぞれイオン伝導体に接するように取り付け、電極AおよびBを導電体で短絡させ、双方の電極にメタノール、酸素および水の混合物を連続的もしくは間欠的に導入し、接触させることを特徴とするメタノールの部分酸化物の製造方法である。本発明で用いられる電極は、実質的にアノードを形成する金属種とカソードを形成する金属種が異なることが必須である。同一の金属種を双方の電極に用いられ、メタノールの部分酸化物の収率は極端に低下し実質的に本発明方法を実施し得ない。

【0010】本発明方法において用いられる電極は、基本的には金属もしくはこれらの金属化合物により調製される。電極に用いられる金属またはこれらの金属化合物を構成する金属は、周期律表で第3族、4族、5族、6族、7族、8族、9族、10族、11族および12族の金属である。具体的には3族金属としては、元素記号Sc、Y、La、Ac等で表される金属であり、4族金属としては、元素記号Ti、Zr、Hfで表される金属であり、5族金属としては、元素記号V、Nb、Taで表される金属であり、6族金属としては元素記号Cr、Mo、Wで表される金属であり、7族金属としては、元素記号Mn、Reで表される金属であり、8族金属としては、元素記号Fe、Ru、Osで表される金属であり、9族金属としては、元素記号Co、Rh、Irで表される金属であり、10族金属としては、元素記号Ni、Pd、Ptで表される金属であり、11族金属としては、元素記号Cu、Ag、Auで表される金属であり、12族金属としては、元素記号Zn、Cd、Hgで表される金属である。又、本発明方法においてこれらの金属をこれらの金属の化合物として電極に使用する場合には、これらの金属のハロゲン化合物、硝酸塩、硫酸塩、酸化物、水酸化物、リン酸塩および／またはアンモニウム塩として使用することが推奨される。本発明方法においては、電極A、Bにそれぞれ異なる少なくとも1種以上の金属成分（金属および／または金属化合物）からなる電極として使用する。前記したように本発明方法においては電極Aを構成する金属成分と電極Bを構成する金属成分が異なることが必須となる。

【0011】本発明方法でいう周期律表とは国際純正お

よび応用化学連合無機化学命名法（1989年）による周期律表のことである。

【0012】本発明方法を実施し易くするために、電極を調製する際に金属成分と共に導電性炭素質材料を混合することが推奨される。更にこれに加えてバインダーを使用し電極を成形し易くすることも推奨される。しかしながら本発明方法においてはこれらの調製法のみに限定されるものではない。

【0013】電極を調製する際に添加する炭素質物質は基本的には電気伝導性を有する炭素質物質であれば何等差し支えないが、入手し易い炭素質物質として、例えばグラファイト、活性炭、カーボンブラック、カーボンウイスカー等が挙げられる。又、これらの炭素質物質は金属と混合する前に予め酸化処理を行いことで本発明方法は更に実施し易くなる。

【0014】炭素質物質の酸化処理は、通常の酸素含有気体を用いての加熱処理、酸化性試薬を用いた試薬酸化処理等の様々な方法によって行うことが可能である。例えば、試薬酸化処理としては硝酸水加熱処理、過マンガン酸水溶液処理、重クロム酸水溶液処理、過酸化水素水処理等が挙げられる。しかしながら本発明方法はこれらの処理のみに限定されるものではない。

【0015】又、本発明方法において電極を成形する際に使用するバインダーとしては種々のものを使用することが可能であるが、その成形し易さからテフロン樹脂粉末を用いホットプレス成形することが好ましい。無論、本発明方法がこれらの材料及び方法のみに限定されない。

【0016】本発明方法で用いられるイオン伝導体としてはリン酸、硫酸、塩酸、硝酸等のプロトン酸、ヘテロポリ酸、H-モンモリロナイト、リン酸ジルコニウム等のプロトン伝導体として知られている固体電解質、 SrCeO_3 を母体としたペロブスカイト型固溶体等が使用できる。又、パーフルオロカーボンのような含フッ素分子をベースとし、これにスルホン酸基あるいはカルボン酸基などのカチオン交換基の1種以上を導入したもの、例えば、Nafion（デュポン社登録商標）も使用できる。リン酸等の液体はシリカウールに含浸させて使用したり、イオン透過性のフィルター又は膜でさえんで使用することもできる。

【0017】本発明方法において使用するメタノールは特に精製する必要はなく一般的な試薬純度のものを使用し差し支えなく、又メタノール以外の有機物（飽和炭化水素等）との混合物であっても差し支えない。更に、本発明方法においてはこれらのメタノール含有原料、水及び酸素の混合物を双方の電極室に導入して実施するが、この際にメタノール及び水は液体状態で導入しても又、気体状態で導入しても差し支えない。液体状態で導入する際には、メタノールおよび／または水に対する溶媒等で希釈して導入しても構わない。更にこれら混合物

を気体状態で導入する場合には、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスの混合物として導入しても差し支えない。

【0018】本発明方法に従えば、反応温度は通常-20℃から200℃の範囲で行われるが、0℃から100℃で行うことがより好ましい。あまりに低温で行えば、反応速度の低下と共に冷却等のエネルギーを必要とし、あまりに高温で行えば選択率の低下と共に加熱等のエネルギーを必要とするため効率的ではない。又、本発明方法に従えば、反応は一般に常圧で行われるが、必要に応じて加圧もしくは減圧下で実施することも可能である。反応生成物である蟻酸メチル、ジメトキシメタン等のメタノールの部分酸化物は、通常反応生成液もしくはガスから蒸留、凝縮後の蒸留、気液分離後の蒸留、抽出等の方法で分離精製して目的物を得ることができる。

【0019】本発明方法を実施するために用いられる燃料電池型反応器の概念図を図1に示す。電極AおよびBを有する電極室1および2はイオン伝導体3で隔てられており、これら2つの電極はリード線4で短絡されている。電極は好ましくは多孔質もしくはシート状であるが必ずしもこれに制限されない。必要によっては、両電極間に電圧をかけることも可能である。又、必要に応じて、反応系から反応の自由エネルギーに相当する電気エネルギーを電力として取り出すことも可能である。

【0020】

【実施例】以下、本発明方法を実施例に基づき更に詳細に説明する。しかしながら、これらは例示的なものであり、本発明方法は実施例のみによって制限されるものではない。

【0021】実施例1

電極の調製

(a) グラファイトの酸化処理

グラファイト粉末を8N硝酸水溶液に浸し、これを2時間加熱煮沸させた後、充分純水で洗浄し、これを乾燥させて電極調製に使用した。

(b) 電極の調製

硝酸酸化処理したグラファイト50mgと表1に掲げるそれぞれの金属粉末20mgおよびテフロン粉末5mgを良く混合した後、ホットプレス法により直径21mm

の円形シート状としたものをそれぞれ電極として使用した。

【0022】

【表1】

添加金属粉末	触媒電極
イリジウム	電極I
ロジウム	電極II
白金	電極III
ルテニウム	電極IV
パラジウム	電極V

【0023】実施例2

ディスク状のシリカウール(厚さ1.0mm、直径21mm)に85%リン酸水溶液を含ませたものをイオン伝導体膜としこれにより2つの電極室を隔離し、一方の電極室(電極室1)にイリジウムとグラファイトから調製した電極(電極I)をイオン伝導体膜に接するように取り付け付けた。同様にして、もう一方の電極室(電極室2)にロジウムとグラファイトから調製した電極(電極II)を取り付けた。電極IおよびIIをリード線で接続した後、反応温度を80℃とし、メタノール(8.3容量%)、酸素(4.0.8容量%)および水蒸気(5.0.9容量%)の混合ガスを流速34.6ml/分でそれぞれの電極室に導入した。この結果、反応中に電流が7.0mA発生し、蟻酸メチルおよびジメトキシメタンがそれぞれ1.05μmol/分および0.07μmol/分の速度で生成した。その他の生成物は二酸化炭素であり、メタノールの部分酸化物の選択率は55%であった。

【0024】実施例3～5

電極室2に取り付けた電極をそれぞれ電極III、電極IVおよび電極Vに代えた以外は全て実施例2と同一の条件でメタノールの部分酸化反応を行った。その時の発生電流値と部分酸化物(蟻酸メチルおよびジメトキシメタン)のトータル選択率を表2に掲げた。

【0025】

【表2】

電極	発生電流 (mA)	部分酸化物選択率 (%)
電極III	11.49	28.2
電極IV	8.28	46.8
電極V	8.34	29.0

【0026】実施例6～8

電極室1側の電極を電極IIIとし電極室2側の電極をそれぞれ電極II、電極IVおよびVに代えた以外は全て実施例2と同一の条件で部分酸化反応を行った。結果

は表3に示したようにそれぞれの電極の組み合わせで電流の発生と共にメタノールの部分酸化物の生成が認められた。

【0027】

【表 3】

電極室 2	発生電流 (mA)	部分酸化物選択率 (%)
電極 I I	2. 3 6	1 3. 8
電極 I V	1. 5 6	4 4. 3
電極 V	2 9. 5	1 0. 4

【0028】比較例 1

双方の電極室の電極に電極 I を使用した以外は全て実施例 2 と同一の条件で反応を行った。この結果電流は 0. 1 mA 発生したに過ぎず、又、メタノールの部分酸化物の生成は殆ど確認されず、部分酸化物の選択率は 0 % であった。

【0029】比較例 2

双方の電極室の電極に電極 I I I を使用した以外は全て実施例 2 と同一の条件で反応を行った。結果は電流はわずかに 0. 2 mA 発生しメタノールの部分酸化物は殆ど生成せず、選択率も 0 % であった。

【0030】

【発明の効果】本発明に従えば、以下の効果が得られる。

(1) 極めて穏和な条件で、選択率良くメタノールの部分酸化物を製造することが出来る。

(2) 反応を遂行するに際し、必要に応じて反応のエネルギー変化分を電気エネルギー（電力）として反応系外

へとりだすことができ、電力を副産物として利用することが可能であり、極めて経済的にメタノールの部分酸化物を製造できる。

(3) メタノール、酸素および水を予め分離せずに混合物として反応を遂行することが出来、プロセス的な観点からも簡便にメタノールの部分酸化物を製造することが出来る。等の多くの利点を有したメタノールの部分酸化物の製造方法となる。

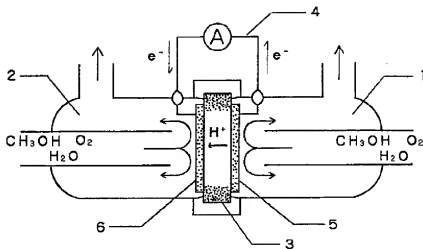
【図面の簡単な説明】

【図 1】 反応装置概念図

【符号の説明】

- 1 電極室
- 2 電極室
- 3 イオン伝導体
- 4 リード線
- 5 電極 A
- 6 電極 B

【図 1】



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The electrode A which while was isolated and becomes an electrode room from metals and/or these metallic compounds with an ion conductor The electrode B which consists of metals which are different from the metal component used for Electrode A in the electrode room of another side, and/or these metallic compounds is attached so that an ion conductor may be touched, respectively. The manufacture approach of the partial oxidation object of the methanol which is made to short-circuit Electrodes A and B with a conductor, introduces the mixture of a methanol, oxygen, and water continuously or intermittently at both electrodes, and is characterized by making it contact.

[Claim 2] The method according to claim 1 of making a conductive carbonaceous material exist in Electrode A and/or Electrode B.

[Claim 3] The approach according to claim 1 of being the metal with which the metal which constitutes an electrode, and/or the configuration metal of metallic compounds were chosen from the 3rd, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 and 11, and 12 group metals in the periodic table.

[Claim 4] The approach according to claim 2 a conductive carbonaceous material is at least one or more sorts chosen from activated carbon, graphite, carbon black, and a carbon whisker.

[Claim 5] The approach according to claim 2 a conductive carbonaceous material is a carbonaceous material oxidized beforehand.

[Claim 6] The approach according to claim 5 oxidation treatment is contacting or leaving a carbonaceous material at heating or a room temperature in at least one or more sorts of solutions chosen from the permanganate water solution, the nitric-acid water solution, the dichromate water solution, and the sulfuric-acid water solution.

[Claim 7] The approach according to claim 1 of being the electrode with which Electrode A consists of iridium and/or an iridium compound, and being the electrode which consists of at least one or more sorts as which Electrode B was chosen from the group of a rhodium, a rhodium compound, platinum, a platinum compound, palladium, a palladium compound, a ruthenium, and a ruthenium compound.

[Claim 8] The approach according to claim 1 the partial oxidation objects of a methanol are formalin, methyl formate, and/or dimethoxymethane.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacture approaches which are the partial oxidation objects of the new methanol adapting a fuel cell system, such as methyl formate and dimethoxymethane, using two kinds of different electrodes.

[0002] An acetic acid, formalin, etc. are the intermediate fields of manufacture, and methyl formate, dimethoxymethane, etc. which are the partial oxidation object of a methanol are the industrial very important matter, respectively.

[0003]

[Description of the Prior Art] Conventionally, generally the approach formalin, dimethoxymethane (methylal), methyl formate, etc. which are the partial oxidation object of a methanol contact a methanol and oxygen to the bottom of catalyst existence, and obtain them is learned. Manufacture of formalin uses a methanol as a raw material, makes air exist under silver catalyst existence, and generally is manufactured according to the pyrogenetic reaction around 500 degrees C. On the other hand, the methylal attracts attention as a manufacture raw material of the formalin containing water low-concentration recently. For example, according to JP,1-287051,A and chemical engineering, the 52nd volume, and 411 pages, it is manufacturing from formaldehyde and a methanol using a solid acid catalyst. However, in this approach, it is the manufacture approach from the indirect methanol which was using formaldehyde as a raw material, and did not carry out manufacture from a direct methanol, but went via the above-mentioned formalin.

[0004] Moreover, as the manufacture approach of methyl formate, it is manufacturing according to the dehydrogenation of a methanol with the reaction temperature of about 300 degrees C at JP,57-2702,B, JP,57-26502,B, and JP,54-12315,A, for example, using a copper-zinc system as a catalyst. Moreover, in JP,56-16963,A and JP,57-128642,A, hydrogen and a carbon monoxide were made to react to the bottom of existence of the catalyst of nickel, copper, etc. on elevated-temperature high-pressure conditions, and methyl formate has been obtained.

[0005] however, a reaction condition is an elevated temperature or the manufacture approach of these methylals and methyl formate is high pressure again -- etc. -- it is severe and cannot be said as the manufacture approach in mild conditions.

[0006] The attempt which takes out power has been made at the same time it manufactures various useful compounds on mild conditions in recent years using a fuel cell system. For example, about the partial oxidation of the methanol using a fuel cell system, it is not known other than what this invention persons carried out by Chemistry

Letters; 1945-1948 page (1987). This approach is manufacturing dimethoxymethane (methylal), methyl formate, etc. which are the partial oxidation object of a methanol, when the platinum electrode is used for the anode and the cathode, in addition a methanol is introduced into an anode side and it introduces oxygen into a cathode side as a catalyst electrode. However, by this approach, it is necessary to supply the matter supplied to an oxidizer-ed (methanol) and cathode side at the matter introduced into an anode side respectively in distinction from oxidizers, such as oxygen, and it could not make an oxidizer and an oxidizer-ed intermingled, but inevitably, in order to react, it had the need of separating these beforehand.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention solves the conventional troubles, such as complicatedness of a production process, and mass consumption of energy, by carrying out without daring separate the methanol and oxygen which are a raw material on mild conditions about manufacture of the partial oxidation object of a methanol using a fuel cell system.

[0008]

[Means for Solving the Problem] this invention persons use one electrode (catalyst electrode A) as a metal and/or the metallic compounds of this metal in a fuel cell system, as a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned trouble should be solved. By considering as a different metal from the metal which used the electrode (catalyst electrode B) of another side for the catalyst electrode A, and/or the metallic compounds of this metal It introduced into this system like the conventional fuel cell system with the mixed state, without daring separate oxygen and a methanol, and the approach of manufacturing the partial oxidation object of a methanol effectively and economically was found out.

[0009] This invention namely, the electrode A which while was isolated and becomes an electrode room from metals and/or these metallic compounds with an ion conductor The electrode B which consists of metals which are different from the metal component used for Electrode A in the electrode room of another side, and/or these metallic compounds is attached so that an ion conductor may be touched, respectively. It is the manufacture approach of the partial oxidation object of the methanol which is made to short-circuit Electrodes A and B with a conductor, introduces the mixture of a methanol, oxygen, and water continuously or intermittently at both electrodes, and is characterized by making it contact. As for the electrode used by this invention, it is indispensable that the metal kind which forms an anode substantially differs from the metal kind which forms a cathode. If the same metal kind is used for both electrodes, the yield of the partial oxidation object of a methanol falls extremely, and cannot enforce this invention approach substantially.

[0010] The electrode used in this invention approach is fundamentally prepared with metals or these metallic compounds. The metal which constitutes the metals used for an electrode or these metallic compounds is a metal of the 3rd group, four groups, five groups, six groups, seven groups, eight groups, nine groups, ten groups, 11 groups, and 12 groups in the periodic table. It is the metal specifically expressed with the symbols of element Sc, Y, La, and Ac etc. as 3 group metals. As 4 group metals Symbol of element Ti It is the metal expressed with Zr and Hf. As 5 group metals It is the metal expressed with the symbols of element V, Nb, and Ta, and is the metal expressed with the symbols of element Cr, Mo, and W as 6 group metals. As 7 group metals It is the metal expressed

with the symbols of element Mn and Re. As 8 group metals It is the metal expressed with the symbols of element Fe, Ru, and Os. As 9 group metals It is the metal expressed with the symbols of element Co, Rh, and Ir. As 10 group metals It is the metal expressed with the symbols of element nickel, Pd, and Pt, is the metal expressed with the symbols of element Cu, Ag, and Au as 11 group metals, and is the metal expressed with the symbols of element Zn, Cd, and Hg as 12 group metals. Moreover, when using these metals for an electrode as a compound of these metals in this invention approach, using it as the halogenide, the nitrate, the sulfate, the oxide, the hydroxide, the phosphate, and/or ammonium salt of these metals is recommended. In this invention approach, it is used as an electrode which consists of at least one or more sorts of metal components (a metal and/or metallic compounds) which are different in Electrodes A and B, respectively. It becomes indispensable that the metal component which constitutes Electrode A in this invention approach as described above differs from the metal component which constitutes Electrode B.

[0011] The periodic table in this invention approach refers to the periodic table by the International Union of Pure and Applied Chemistry inorganic chemistry nomenclature (1989).

[0012] In order to make this invention approach easy to enforce, in case an electrode is prepared, mixing a conductive carbonaceous ingredient with a metal component is recommended. Furthermore, also making an electrode easy to fabricate using a binder in addition to this is recommended. However, in this invention approach, it is not limited only to these methods of preparation.

[0013] Although it will not interfere at all if the carbonaceous material added in case an electrode is prepared is a carbonaceous material which has electrical conductivity fundamentally, graphite, activated carbon, carbon black, a carbon whisker, etc. are mentioned as a carbonaceous material which is easy to come to hand. Moreover, before these carbonaceous materials are mixed with a metal, oxidation treatment is performed beforehand and it further becomes easy to enforce this invention approach by things.

[0014] Oxidation treatment of a carbonaceous material can be carried out by various approaches, such as heat-treatment which uses the usual oxygen content gas, and reagent oxidation treatment using an oxidizing quality reagent. For example, as reagent oxidation treatment, nitric acid water heat-treatment, permanganic acid water-solution processing, dichromic acid water-solution processing, hydrogen-peroxide-solution processing, etc. are mentioned. However, this invention approach is not limited only to these processings.

[0015] Moreover, although it is possible to use various things as a binder used in case an electrode is fabricated in this invention approach, it is desirable to carry out hot pressing using Teflon-resin powder from the ease of fabricating. Of course, this invention approach is not limited only to these ingredients and approaches.

[0016] The solid electrolyte known as an ion conductor used by this invention approach as proton conductors, such as proton acid, such as a phosphoric acid, a sulfuric acid, a hydrochloric acid, and a nitric acid, a heteropolyacid, H-montmorillonite, and a phosphoric-acid zirconium, the perovskite mold solid solution which used SrCeO_3 as the parent can be used. Moreover, a fluorine-containing giant molecule like perfluorocarbon is used as the base, and what introduced one or more sorts of cation exchange radicals, such as a sulfonic group or a carboxylic-acid radical, into this, for example, Nafion, (trademark of Du Pont) can be used. Liquids, such as a phosphoric acid, can be used for

it, being able to infiltrate silica wool, or can also be used by the filter or film of ionic permeability, being able to insert.

[0017] It is not necessary to refine especially the methanol used in this invention approach, and it does not interfere using the thing of general reagent purity, and even if it is mixture with the organic substance other than a methanol (saturated hydrocarbon etc.), it does not interfere. Furthermore, although these methanol content raw materials, water, and the mixture of oxygen are introduced into both electrode rooms and carried out in this invention approach, even if it introduces a methanol and water in the state of a liquid in this case, even if it introduces by the gaseous state, it does not interfere again. In case it introduces in the state of a liquid, you may dilute and introduce with the solvent to a methanol and/or water etc. Furthermore, in introducing these mixture by the gaseous state, even if it introduces as mixture of inert gas, such as nitrogen, helium, and an argon, it does not interfere.

[0018] Although reaction temperature will usually be performed in -20 to 200 degrees C if this invention approach is followed, it is more desirable to carry out at 0 to 100 degrees C. Since energy, such as cooling, is needed with the fall of a reaction rate if it carries out at low temperature too much, and energy, such as heating, is needed with decline in selectivity if it carries out at an elevated temperature too much, it is not efficient. Moreover, although a reaction will generally be performed by ordinary pressure if this invention approach is followed, it is also possible to carry out under pressurization or reduced pressure if needed. Separation purification of the partial oxidation object of methanols, such as methyl formate and dimethoxymethane, which is a resultant can usually be carried out from reaction generation liquid or gas by approaches, such as distillation, distillation after condensation, distillation after vapor liquid separation, and an extract, and it can obtain the specified substance.

[0019] The conceptual diagram of the fuel cell mold reactor used in order to enforce this invention approach is shown in drawing 1. The electrode rooms 1 and 2 which have Electrodes A and B are separated with the ion conductor 3, and these two electrodes have short-circuited them with lead wire 4. Although an electrode has the shape of porosity or a sheet preferably, it is not necessarily restricted to this. It is also possible to apply an electrical potential difference between two electrodes depending on the need. Moreover, it is also possible to take out the electrical energy equivalent to the free energy of a reaction from the system of reaction as power if needed.

[0020]

[Example] Hereafter, this invention approach is further explained to a detail based on an example. However, these and this invention approach is not restricted by only the example.

[0021] After dipping the oxidation-treatment graphite powder of the preparation (a) graphite of example 1 electrode in 8-N nitric-acid water solution and carrying out heating ebullition of this for 2 hours, pure water washed enough, this was dried and it was used for electrode preparation.

(b) After mixing well 20mg of each metal powder and 5mg of Teflon powder hung up over graphite 50mg in which the electrode carried out preparation oxidation-by-nitric-acid processing, and Table 1, what was made into the shape of a circular sheet with a diameter of 21mm by hot pressing was used as an electrode, respectively.

[0022]

[Table 1]

	Addition metal powder A catalyst electrode
	Iridium An electrode I rhodium Electrode II platinum
	Electrode III ruthenium Electrode IV palladium Electrode V
[0023] What included the phosphate water solution in example 2 disk-like silica wool (the thickness of 1.0mm, diameter of 21mm) 85% was used as the ion conductor film, this isolated two electrode rooms, and the electrode (electrode I) prepared from iridium and graphite in one electrode room (electrode room 1) was attached so that the ion conductor film might be touched. Similarly, the electrode (electrode II) prepared from a rhodium and graphite was attached in another electrode room (electrode room 2). After connecting Electrodes I and II with lead wire, reaction temperature was made into 80 degrees C, and the mixed gas of a methanol (8.3 capacity %), oxygen (40.8 capacity %), and a steam (50.9 capacity %) was introduced into each electrode room by part for 34.6ml/of the rates of flow. Consequently, 7.0mA of currents occurred during the reaction, and methyl formate and dimethoxymethane generated the rate for a part for 1.05micro mol/, and 0.07micro mol/, respectively. Other products were carbon dioxides and the selectivity of the partial oxidation object of a methanol was 55%.	
[0024] The partial oxidation reaction of a methanol was performed on the same conditions as an example 2 except [all] having replaced with Electrode III, Electrode IV, and Electrode V the electrode attached in the example 3 - 5 electrode room 2, respectively. The generating current value at that time and the total selectivity of a partial oxidation object (methyl formate and dimethoxymethane) were hung up over Table 2.	

[0025]

[Table 2]

	An electrode generating current (mA) Partial
	oxidation object selectivity (%)
	The electrode III
	11.49 28.2 Electrode IV 8.28 46.8 Electrode V 8.34 29.0
[0026] The partial oxidation reaction was performed on the same conditions as an example 2 except [all] having used the electrode by the side of an example 6 - 8 electrode room 1 as Electrode III, and having replaced the electrode by the side of the electrode room 2 with Electrode II and Electrodes IV and V, respectively. As shown in Table 3, generation of the partial oxidation object of a methanol was accepted by the result with generating of a current in the combination of each electrode.	

[0027]

[Table 3]

	Electrode room 2 Generating current (mA)
	Partial oxidation object selectivity (%)
Electrode II [0028] 2.36 13.8 Electrode IV 1.56 44.3 Electrode V 29.5 10.4 It reacted on the same conditions as an example 2 except [all] having used Electrode I for the electrode of the electrode room of example of comparison 1 both sides. As a result, it did not pass over the current for 0.1mA to have occurred, most generation of the partial oxidation object of a methanol was not checked, but the selectivity of a partial oxidation object was 0%.	

[0029] It reacted on the same conditions as an example 2 except [all] having used

Electrode III for the electrode of the electrode room of example of comparison 2 both sides. The result generated only 0.2mA of currents, the partial oxidation object of a methanol was hardly generated, but selectivity was also 0%.

[0030]

[Effect of the Invention] The following effectiveness will be acquired if this invention is followed.

- (1) On very mild conditions, the partial oxidation object of a methanol can be manufactured with sufficient selectivity.
- (2) It faces carrying out a reaction and can take out out of the system of reaction if needed by making a part for energy change of a reaction into electrical energy (power), and it is possible to use power as a by-product, and the partial oxidation object of a methanol can be manufactured very economically.
- (3) A reaction can be carried out as mixture, without separating a methanol, oxygen, and water beforehand, and the partial oxidation object of a methanol can be manufactured simple also from a process-viewpoint. It becomes the manufacture approach of the partial oxidation object of a methanol with many advantages of **.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INFIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Reactor conceptual diagram

[Description of Notations]

1 Electrode Room

2 Electrode Room

3 Ion Conductor

4 Lead Wire

5 Electrode A

6 Electrode B

[Translation done.]